

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΤΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ
ΒΙΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
«ΒΙΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ – ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ “ΠΡΑΣΙΝΩΝ ΖΩΝΩΝ”
ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΣΧΕΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΩΝ
ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΦΑΡΜΑΚΑ

ΚΑΜΠΙΤΣΗ ΜΑΡΙΑΝΘΗ

ΛΑΡΙΣΑ, 2016

**Αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των “Πράσινων Ζωνών” για την
ανάσχεση της ρύπανσης επιφανειακών υδροφόρων οικοσυστημάτων
με γεωργικά φάρμακα**

**Evaluation of the effectiveness of “Green Zones” in halting the
pollution of surface water ecosystems by pesticides**

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

- **Καρπούζας Δημήτριος**, Αναπληρωτής Καθηγητής Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας και Βιοτεχνολογίας του Τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας
- **Παπαδοπούλου Καλλιόπη**, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Βιοτεχνολογίας Φυτών του Τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας
- **Οιχαλιώτης Κωνσταντίνος**, Αναπληρωτής Καθηγητής Βιολογίας και Γονιμότητας Εδάφους του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών

Πρόλογος

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Καρπούζα Δημήτριο, Αναπληρωτή Καθηγητή της Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας και Βιοτεχνολογίας του Τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της μελέτης και την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, της συγγραφής και της παρουσίασης της εργασίας.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες στην κ. Παπαδοπούλου Καλλιόπη και τον κ. Οικαλιώτη Κωνσταντίνο που με ευχαρίστηση δέχτηκαν να συμμετέχουν στην Τριμελή Συμβουλευτική Επιτροπή.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Καρά Παναγιώτη, υποψήφιο Διδάκτορα για την ανεκτίμητη βοήθειά του κατά τη διάρκεια του πειράματος αλλά και για τις καίριες υποδείξεις του στη συγγραφή της εργασίας.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τη μητέρα μου και την οικογένειά μου για την ηθική και οικονομική τους υποστήριξη, αλλά πρωτίστως για την αμέριστη υπομονή τους καθ' όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού μου προγράμματος.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ (ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ).....	1
--	---

ABSTRACT (ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ).....	2
--	---

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1.1. Ρύπανση υδροφόρων συστημάτων.....	3
1.2. Γεωργικά φάρμακα και ρύπανση υδροφόρων συστημάτων.....	4
1.2.1. Γεωργικά φάρμακα και ρύπανση υπόγειων υδάτων.....	5
1.2.2. Γεωργικά φάρμακα και ρύπανση επιφανειακών υδάτων.....	6
1.3. Ζιζανιοκτόνα και ρύπανση υδροφόρων συστημάτων.....	7
1.4. Τα ζιζανιοκτόνα mesotrione, metolachlor, terbuthylazine, nicosulfuron, rimsulfuron, dicamba.....	9
1.4.1. Mesotrione.....	10
1.4.2. S-metolachlor.....	12
1.4.3. Terbuthylazine.....	14
1.4.4. Nicosulfuron.....	16
1.4.5. Rimsulfuron.....	17
1.4.6. Dicamba.....	19
1.5. Βέλτιστες Πρακτικές Διαχείρισης (Best Management Practices).....	20
1.6. Φυτικές ζώνες ανάσχεσης (Vegetative buffer strips).....	22
1.7. ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	26
2.1. ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	26
2.2. ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	26
2.3. ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	30
2.4. ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	32
2.5. ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	33

2.6.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	33
2.6.1.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	33
2.6.2.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	34
2.7.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	37

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	38
3.1.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	38
3.2.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	40
3.3.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	41
3.3.1.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	42
3.3.2.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	45

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	49
4.1.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	50
4.2.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	52
4.3.	ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ.....	53

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	54
--------------------------	-----------

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ABSTRACT

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Ρύπανση υδροφόρων συστημάτων

Σήμερα, η ρύπανση των υδάτινων συστημάτων είναι πρωταρχικής σημασίας και η πρόληψη της ρύπανσης των νερών κατέχει πρώτη θέση στις προτεραιότητες διεθνών και εθνικών φορέων προστασίας του περιβάλλοντος (Φυτιάνος, 2003).

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες η φυσική ποιότητα των υδατικών πόρων υποβαθμίστηκε σημαντικά εξαιτίας των διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων και χρήσεων του νερού.

Οι κυριότερες μορφές ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων είναι αποτέλεσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών, των αλογονωμένων και πολυαλογονωμένων ουσιών, των φυτοφαρμάκων και των λιπασμάτων, της νιτρορύπανσης, των πετρελαιοειδών, των ραδιενεργών υλικών, των ουσιών που δρουν ως ενδοκρινικοί διαταρακτές, των αποβλήτων μεταλλευτικών εκμεταλλεύσεων και μεγάλο αριθμό επικίνδυνων υλικών που παρασέρνονται από τα ποτάμια και τους χείμαρρους καταλήγοντας στη θάλασσα (Κουϊμτζής κ.α., 2002).

Οι πηγές ρύπανσης διακρίνονται σε σημειακές και μη-σημειακές (ή διάχυτες):

- Σημειακές πηγές θεωρούνται οι μεμονωμένες πηγές ρύπανσης από τις οποίες διαχέονται ρύποι, όπως για παράδειγμα η απευθείας απόθεση αποβλήτων (βιομηχανικών, αστικών, κτηνοτροφικών κ.λ.π.). Οι σημειακές πηγές είναι αναγνωρίσιμες και ελέγξιμες.
- Οι μη-σημειακές (διάχυτες) πηγές οφείλονται στις δραστηριότητες μιας περιοχής, και όχι μόνον, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος. Οι απορροές γεωργικών εκτάσεων,

μεταλλείων, χωματερών, καθώς επίσης και υπόγεια ύδατα που τροφοδοτούν τα συστήματα αυτά και τα οποία έχουν υποστεί επιβάρυνση κατά την πορεία τους στην ίδια ή άλλη περιοχή, είναι παραδείγματα διάχυτης ρύπανσης. Το είδος αυτό της επιβάρυνσης είναι μη ελέγξιμο και ο περιορισμός του πολύ δύσκολος (Ντούλα, 2015).

Η ρύπανση των υδάτων αποτελεί ίσως τον μεγαλύτερο κίνδυνο για την ύπαρξη και τη συνέχεια της ανθρωπότητας. Οι δυσμενείς επιπτώσεις κάθε μορφής ρύπανσης των υδατικών πόρων ενός οικοσυστήματος επηρεάζουν όχι μόνο την ανθρώπινη υγεία, αλλά είναι δυνατόν να προκαλέσουν μη αναστρέψιμες οικολογικές καταστροφές σε αυτό.

1.2. Γεωργικά φάρμακα και ρύπανση υδροφόρων συστημάτων

Στις μέρες μας, η παρουσία γεωργικών φαρμάκων (pesticides) στο περιβάλλον αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα, το οποίο αποκτά βαρύνουσα σημασία εξαιτίας της ολοένα και αυξανόμενης απαίτησης για υψηλές αποδόσεις των καλλιεργειών, ως αποτέλεσμα της εντατικοποίησης της γεωργίας.

Τα γεωργικά φάρμακα είναι κατηγορία περιβαλλοντικών ρύπων που είναι δυνατόν να εισέλθουν στα υδατικά συστήματα, επιφανειακά και υπόγεια, μέσω επιφανειακών απορροών από γεωργικά εδάφη, διήθησης μέσω του εδάφους, αλλά και αερομεταφοράς κατά τη διάρκεια ή μετά από την περίοδο ψεκασμών.

Οι σημαντικότεροι τρόποι μετακίνησης γεωργικών φαρμάκων από τον τόπο εφαρμογής τους θεωρούνται: α) η έκπλυση (leaching) προς τα αβαθή και βαθιά υπόγεια νερά, β) η απορροή (runoff) με ταυτόχρονη διάβρωση εδαφών, προς τα επιφανειακά νερά, γ) η μεταφορά ψεκαστικού υγρού κατά τον ψεκασμό σε μεγάλες αποστάσεις (drift) και δ) η εξάτμιση γεωργικών φαρμάκων από τις ψεκασμένες επιφάνειες, μεταφορά αυτών δια της ατμόσφαιρας και επαναφορά στη γη δια των κατακρημνίσεων (βροχή, χιόνι) (Arnold, 1995).

1.2.1. Γεωργικά φάρμακα και ρύπανση υπογείων υδάτων

Σε αρκετές περιπτώσεις τα υπόγεια νερά καταλήγουν σε επιφανειακούς υδροφόρους ορίζοντες, όπως ποτάμια ή λίμνες της ευρύτερης περιοχής ή χρησιμοποιούνται για την ύδρευση και παρακείμενων αστικών περιοχών. Τα νερά των ποταμών και λιμνών από την άλλη, χρησιμοποιούνται για την άρδευση των γύρω εκτάσεων και γεωργικών καλλιεργειών (Spliid & Korpen, 1998)

Η ρύπανση των υπογείων νερών με γεωργικά φάρμακα οφείλεται είτε στην τροφοδοσία τους με ρυπασμένα επιφανειακά νερά (ποτάμια, στραγγιστικοί τάφροι) είτε στην έκπλυση δηλαδή την κάθετη μετακίνηση των γεωργικών φαρμάκων από την καλλιεργούμενη ζώνη του εδάφους προς τα βαθύτερα εδαφικά στρώματα.

Η πιθανότητα έκπλυσης ενός γεωργικού φαρμάκου στα υπόγεια νερά εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φαρμάκου (υδατοδιαλυτότητα, πτητικότητα), τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους (σύσταση, οργανική ουσία, pH), τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του εδάφους (βάθος υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα), τις κλιματικές συνθήκες (ύψος βροχόπτωσης) και τις αγροτικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται (είδος καλλιέργειας, τρόπος και χρόνος εφαρμογής).

Οι σημειακές πηγές ρύπανσης των υπογείων υδάτων παρουσιάζονται σε μικρή έκταση και συνήθως οφείλονται είτε σε κάποιο ατύχημα κατά τη μεταφορά και διακίνηση των γεωργικών φαρμάκων είτε στην κακή εργασιακή πρακτική που περιλαμβάνει την αποθήκευση, την αραίωση, την ανάμειξη των γεωργικών φαρμάκων, τον καθαρισμό του εξοπλισμού εφαρμογής γεωργικών φαρμάκων μετά την χρήση, καθώς και τη διάθεση των μειγμάτων των βυτίων, των κενών συσκευασιών και των κατάλοιπων των γεωργικών φαρμάκων. Αντίθετα, η ρύπανση των υπογείων υδάτων από μη-σημειακές πηγές είναι διάχυτη σε μια ευρεία έκταση, όπως συμβαίνει στην περίπτωση εφαρμογής γεωργικών φαρμάκων για την προστασία και αύξηση της γεωργικής παραγωγής.

Η επιβάρυνση των υπογείων υδάτων με γεωργικά φάρμακα είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη ρύπανση των επιφανειακών υδάτων, λόγω της συχνά αλόγιστης χρήσης τους που εφαρμόζεται στις αγροτικές καλλιέργειες.

1.2.2. Γεωργικά φάρμακα και ρύπανση επιφανειακών υδάτων

Οι κύριες διαδικασίες στις οποίες οφείλεται η ρύπανση επιφανειακών νερών είναι η εναπόθεση ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου λόγω ανέμου (drift), σε παρακείμενη περιοχή που μπορεί να είναι κάποιο επιφανειακό υδατικό σύστημα (ρυάκι, στραγγιστική τάφρος, ποταμός ή λίμνη), η επιφανειακή απορροή (runoff) και η στράγγιση (drainage) των καλλιεργούμενων εδαφών σε παρακείμενα επιφανειακά υδατικά συστήματα (Muller et al., 2002; Woods et al., 2001; Schulz et al., 2001). Επίσης, μία άλλη πηγή ρύπανσης επιφανειακών νερών είναι οι κατακρημνίσεις (χιόνι, βροχή) που ενδεχομένως να περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις γεωργικών φαρμάκων.

Ειδικότερα, όσον αφορά την επιφανειακή απορροή (surface runoff), το γεωργικό φάρμακο μπορεί να μετακινηθεί είτε διαλυμένο στο επιφανειακό κινούμενο νερό είτε προσροφημένο στα διαβρωμένα σωματίδια του εδάφους. Πάντως, για τα περισσότερα γεωργικά φάρμακα, οι απώλειες μέσω διάβρωσης θεωρούνται σημαντικές, με εξαίρεση τις περιπτώσεις των πολύ ισχυρά προσροφημένων ουσιών (Reichenberger et al., 2007).

Κατά τη διάρκεια της επιφανειακής απορροής νερό και διαλυμένα σ' αυτό σωματίδια μετακινούνται επιφανειακά από αγρούς και μη καλλιεργήσιμες εκτάσεις σε παρακείμενα επιφανειακά υδροφόρα συστήματα (Leonard, 1990). Οι ποσότητες των γεωργικών φαρμάκων που μεταφέρονται με το νερό απορροής στα επιφανειακά υδροφόρα συστήματα, εξαρτώνται από τις εδαφικές συνθήκες (σύσταση εδάφους, υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά), τις κλιματικές συνθήκες (υψηλή βροχόπτωση), τις αγροτικές πρακτικές, και τις φυσικοχημικές ιδιότητες (πηκτικότητα, υδατοδιαλυτότητα) και ποσότητες των γεωργικών φαρμάκων που εφαρμόζονται.

Οι παραπάνω παράγοντες δε δρουν μεμονωμένα, αλλά οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τις ποσότητες των ρύπων που θα μεταφερθούν στα παρακείμενα υδατικά συστήματα. Για παράδειγμα, η άρδευση μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο μετακίνησης των γεωργικών φαρμάκων, κυρίως αυτών που χαρακτηρίζονται από υψηλή υδατοδιαλυτότητα, προς τα υπόγεια ή τα επιφανειακά νερά. Όταν η παροχή εφαρμογής είναι μεγαλύτερη από τη

διηθητικότητα προκαλείται επιφανειακή απορροή, η οποία μεταφέρει τα γεωργικά φάρμακα στα υδατορεύματα και τις λίμνες. Για να αποφευχθεί η μορφή αυτής της ρύπανσης πρέπει η παροχή εφαρμογής να είναι μικρότερη από τη διηθητικότητα (Αντωνόπουλος, 2001).

Επίσης, μεγάλες εδαφικές κλίσεις, ισχυρές βροχοπτώσεις, ιδιαίτερα σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή, κακή εδαφική δομή και η συνεπαγόμενη χαμηλή υδραυλική ικανότητα αυξάνουν το μέγεθος της επιφανειακής απορροής (Ulrich et al., 2013).

Γενικότερα, έχει πλέον αποδειχθεί ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ των ποσοτήτων των γεωργικών φαρμάκων που χρησιμοποιούνται σε μία περιοχή και των συγκεντρώσεων τους που ανιχνεύονται στα παρακείμενα υδροφόρα συστήματα (Kreuger, 1998; Battaglin et al., 2000). Το ποσοστό της εφαρμοζόμενης ποσότητας ενός γεωργικού φαρμάκου που μεταφέρεται στα επιφανειακά νερά λόγω απορροής κυμαίνεται συνήθως από 0,1%-2% αναλόγως με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φαρμάκου και τις εδαφοκλιματικές συνθήκες (Larson et al., 1995; Hayo van der Werf, 1996; Kreuger, 1998). Σύμφωνα με άλλες μελέτες το ποσοστό των ζιζανιοκτόνων που μετακινούνται με την επιφανειακή απορροή και μεταφέρονται στα επιφανειακά νερά ανέρχεται περίπου στο 1%-5% (Scott et al., 1999; Wauchope, 1978), ενώ υπό ορισμένες τοπικές συνθήκες οι απώλειες μπορεί να ξεπεράσουν το 5% της αρχικής εφαρμοσμένης ποσότητας (Flury, 1996; Carter, 2000).

1.3. Ζιζανιοκτόνα και ρύπανση υδροφόρων συστημάτων

Ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο προορίζονται και τη δράση τους, τα γεωργικά φάρμακα διακρίνονται στις εξής κύριες κατηγορίες:

- Ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιούνται για την παρεμπόδιση παράλληλης, με τα καλλιεργητικά είδη, ανάπτυξης ανεπιθύμητων φυτών (ζιζανίων)
- Εντομοκτόνα για την αντιμετώπιση των εντόμων
- Μυκητοκτόνα για χρήση κατά των μυκήτων
- Νηματωδοκτόνα για χρήση κατά των νηματωδών

Τα ζιζανιοκτόνα (herbicides) χρησιμοποιούνται για την παρεμπόδιση, παράλληλης με τα καλλιεργητικά είδη, ανάπτυξης ανεπιθύμητων φυτών (ζιζανίων). Περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό χημικών ουσιών και αποτελούν το 40% της παγκόσμιας κατανάλωσης παρασιτοκτόνων, με αποτέλεσμα το ενδιαφέρον για τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον να είναι αυξημένο. Στην Ελλάδα το 2010 είχαν αποκτήσει έγκριση κυκλοφορίας 93 δραστικές ουσίες σε περισσότερα από 350 σκευάσματα (Ζιώγας και Μαρκόγλου, 2010).

Τα ζιζανιοκτόνα είναι τα γεωργικά φάρμακα που έχουν τη μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης και τις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα επιφανειακά αλλά και υπόγεια νερά. Τα ζιζανιοκτόνα, ως ομάδα μεταξύ των υπόλοιπων ομάδων γεωργικών φαρμάκων, είναι η ομάδα η οποία έχει την υψηλότερη υδατοδιαλυτότητα και συνεπώς είναι τα γεωργικά φάρμακα που όταν εφαρμόζονται ή φθάνουν στο έδαφος, σε μεγάλο ποσοστό (αν δεν είναι θετικά φορτισμένα όπως το paraquat, diquat και glyphosate, που προσροφούνται ισχυρά επάνω στα κολλοειδή του εδάφους) βρίσκονται διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα, και ακολουθώντας την κίνηση του νερού έχουν τη δυνατότητα αφενός να εκπλυθούν προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους, να φθάσουν το φρεάτιο ορίζοντα και ακόμη και βαθιά υδροφόρα στρώματα, και αφετέρου με τη στράγγιση των εδαφών και την επιφανειακή απορροή να φθάσουν σε επιφανειακά νερά (στραγγιστικά κανάλια, ποταμούς και λίμνες). Ακόμη και για τα ζιζανιοκτόνα που δεν εφαρμόζονται απευθείας στο έδαφος αλλά εφαρμόζονται με διαφυλλικούς ψεκασμούς (μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα), λόγω του ότι τα ζιζάνια έχουν μικρό ύψος και οι ψεκασμοί γίνονται με κατεύθυνση προς το έδαφος - ακόμη και σε κατευθυνόμενους ψεκασμούς - ένα σημαντικό ποσοστό του ψεκαστικού υγρού εναποτίθεται επάνω στην επιφάνεια του εδάφους, και επομένως και τα ζιζανιοκτόνα αυτά έχουν την ίδια συμπεριφορά και τύχη στο περιβάλλον σαν και εκείνα που εφαρμόζονται απευθείας στο έδαφος, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Επίσης, ένα μικρό ποσοστό της ρύπανσης επιφανειακών νερών με ζιζανιοκτόνα μπορεί να οφείλεται σε εναπόθεση ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου (drift) και μεταφορά μέσω της ατμόσφαιρας (Υπ. Αγρ/κής Ανάπτυξης & Τροφίμων, 2013).

Ένα σημαντικό ποσοστό των χημικών ομάδων των ζιζανιοκτόνων είναι οργανικά οξέα, είτε καρβοξυλικά οξέα τα οποία τυποποιούνται υπό μορφή εστέρων

και αλάτων (προκειμένου να καταστεί δυνατή η απορρόφησή τους μέσω των βιολογικών μεμβρανών των φυτικών κυττάρων) ή οξέα κατά Lewis τα οποία όταν βρεθούν διαλυμένα σε νερό με $pH > 6$ ή 7 είναι πλήρως ιονισμένα (φέρουν αρνητικό φορτίο). Τα ιονισμένα μόρια αφενός έχουν κατά 10 με 100 φορές υψηλότερη υδατοδιαλυτότητα σε σύγκριση με τα μη-ιονισμένα μόρια και αφετέρου λόγω του αρνητικού φορτίου που αποκτούν με τον ιονισμό, απωθούνται από τα κολλοειδή της αργίλου- τα οποία επίσης είναι αρνητικά φορτισμένα. Συνεπώς, εμποδίζεται η προσρόφησή τους επάνω στα συστατικά του εδάφους, και όντας διαλυμένα στο εδαφικό νερό, η κίνησή τους μέσω της επιφανειακής απορροής και της στράγγισης είναι ταχύτερη (Υπ. Αγρ/κής Ανάπτυξης & Τροφίμων, 2013).

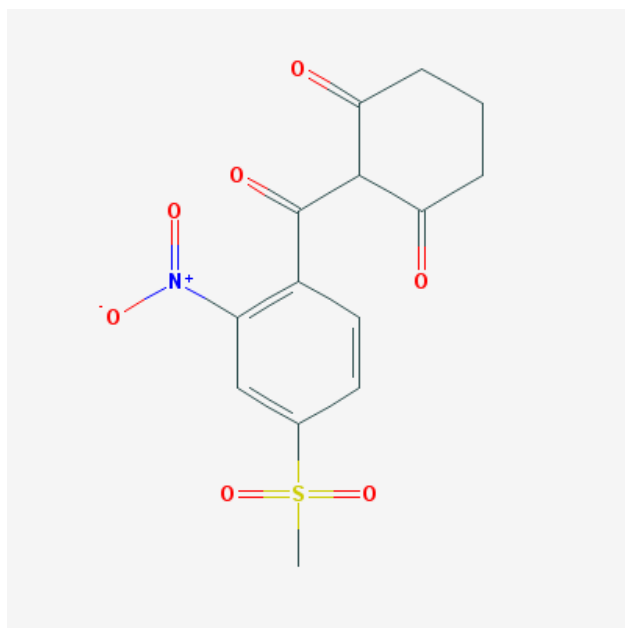
Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων οδηγεί σε αναπόφευκτη ρύπανση του περιβάλλοντος και ειδικότερα των επιφανειακών νερών, ακόμα και κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες. Επειδή όμως η αντικατάσταση των ζιζανιοκτόνων δεν έχει γίνει ακόμα δυνατή, είναι μείζονος σημασίας να μην προκληθούν από την χρήση τους, επιδράσεις μη αναστρέψιμες για το περιβάλλον.

1.4. Τα ζιζανιοκτόνα mesotrione, metolachlor, terbuthylazine, nicosulfuron, rimsulfuron, dicamba

Τα ζιζανιοκτόνα mesotrione, metolachlor, terbuthylazine, nicosulfuron, rimsulfuron και dicamba είναι αυτά που μελετώνται στη συγκεκριμένη εργασία και αναλύονται ακολούθως:

1.4.1. Mesotrione

Χημική δομή:



Ονομασία κατά IUPAC: 2-(4-methylsulfonyl-2-nitrobenzoyl)cyclohexane-1,3-dione

Μοριακός τύπος: C₁₄H₁₃NO₇S

Χημική ομάδα: Τρικετόνες

Μοριακό βάρος: 339,32 g/mol

Σταθερά ιοντισμού (pK_a): 3,12

Υδατοδιαλυτότητα: 2,2 g/l (pH 4,8), 15 g/l (pH 6,9), 22 g/l (pH 9) (20°C) (MacBean, 2008)

(PubChem, 2016)

Το ζιζανιοκτόνο mesotrione αποτελεί συνθετικό ανάλογο του φυτικού προϊόντος λεπτοσπερμίνη, η οποία παράγεται από το φυτό *Callistemon citrinus*. Έχει ακριβώς τον ίδιο τρόπο δράσης και προκαλεί στα ζιζάνια τα ίδια ορατά συμπτώματα: άσπρισμα ακολουθούμενο από νέκρωση, όπως η φυσικά εκκρινόμενη ουσία λεπτοσπερμίνη.

Το mesotrione αναστέλλει τη δράση του ενζύμου 4-HPPD (Υδροξυφαινυλοπυρουβική διοξυγενάση), ένζυμο που είναι απαραίτητο στη βιοσύνθεση των καροτενοειδών. Χωρίς τα καροτενοειδή, η ηλιακή ακτινοβολία καταστρέφει την χλωροφύλλη και οδηγεί στο θάνατο των ευπαθών φυτών (Uttley, 2011).

Το mesotrione είναι διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο, χρησιμοποιείται προφυτρωτικά ή μεταφυτρωτικά και έχει επιλεκτική δράση κυρίως σε πλατύφυλλα ζιζάνια (*Xanthium strumarium*, *Abutilon theophrasti*, *Chenopodium* sp, *Amaranthus*, *Poligonum* sp.) και κάποια αγρωστώδη (*Digitaria* sp) στο καλαμπόκι.

Συμπεριφέρεται σαν ασθενές οξύ ($pK_a = 3,12$). Η ιονική (ανιονική) ανταλλαγή είναι ο σπουδαιότερος μηχανισμός προσρόφησης των ζιζανιοκτόνων που συμπεριφέρονται σαν ασθενή οξέα από τα περισσότερα εδάφη (μη όξινα). Αυτό οφείλεται στο ότι τα ζιζανιοκτόνα της κατηγορίας αυτής στα μη όξινα εδάφη συμπεριφέρονται ως ανιόντα λόγω διάστασης του υδρογόνου των καρβοξυλικών τους κυρίως ομάδων, με αποτέλεσμα η προσρόφησή τους να είναι δυνατή μόνο με ανιονική ανταλλαγή από τις θετικώς φορτισμένες επιφάνειες των ανόργανων κυρίως κολλοειδών τους (οξειδία και υδροξείδια του Al^{+3} και Fe^{+3}). Επειδή τέτοια κολλοειδή σπανίζουν σε μη όξινα εδάφη, που είναι και το μεγαλύτερο ποσοστό των καλλιεργούμενων εδαφών, η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων της κατηγορίας αυτής είναι γενικώς μικρή και αυξάνει, σε μικρό όμως βαθμό, με την αύξηση της περιεκτικότητας των εδαφών σε οργανική ουσία. Στα όξινα εδάφη, όπου τα περισσότερα μόρια των ζιζανιοκτόνων αυτών είναι αδιάστατα, η προσρόφησή τους γίνεται κυρίως με δεσμούς υδρογόνου και με δυνάμεις Van der Waals (Ελευθεροχωρινός, 1992).

Στο έδαφος το mesotrione αναμένεται να έχει πολύ υψηλή έως μέτρια κινητικότητα βάσει των τιμών του K_{oc} (συντελεστής προσρόφησης) που κυμαίνονται από 15 έως 390 ml g^{-1} (Dyson et al., 2002; Shaner et al., 2012), σε 19 εδάφη από τις Η.Π.Α. και την Ευρώπη. Οι τιμές του K_{oc} είναι αντιστρόφως ανάλογες με το pH του εδάφους: καθώς το pH αυξάνεται, οι τιμές K_{oc} μειώνονται (Dyson et al., 2002; Shaner et al., 2012).

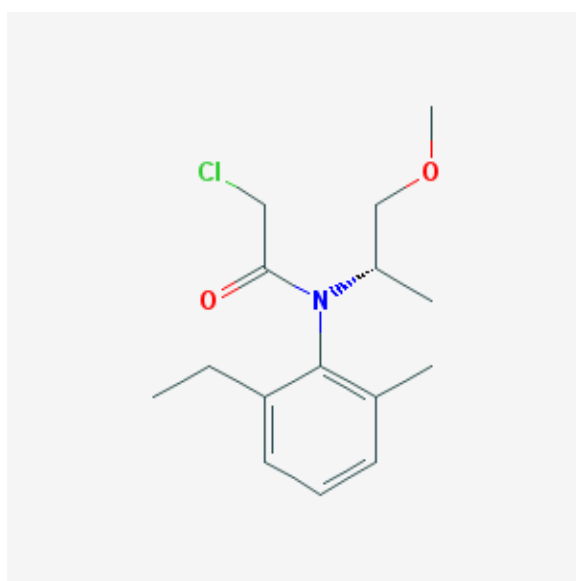
Η εξάτμιση δεν αναμένεται να αποτελεί σημαντική διεργασία για το mesotrione. Επίσης, άμεση φωτόλυση μπορεί να συμβεί στην επιφάνεια του εδάφους με εκτιμώμενο DT50= 24 ημέρες σε γεωγραφικό πλάτος 37° - 50° βόρεια. Το mesotrione είναι σταθερό στην υδρόλυση (pH 4-9) (European Commission, 2003).

Η βιοαποδόμηση είναι η κύρια οδός αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου mesotrione στο έδαφος και το νερό. Εργαστηριακά πειράματα σε 17 εδάφη στους 20 - 25°C έδειξαν ότι ο χρόνος ημιζωής του κυμαίνεται από 6 έως 27 ημέρες

(European Commission, 2003; MacBean, 2008). Η αποδόμηση βρέθηκε να συσχετίζεται με το pH του εδάφους, με τον χρόνο ημιζωής να μειώνεται όσο αυξάνεται το pH (Dyson et al., 2002; European Commission, 2003). Στον αγρό, η ημιζωή σε έξι εδάφη τριών Ευρωπαϊκών χωρών κυμαινόταν από 3 έως 7 ημέρες (European Commission, 2003; MacBean, 2008).

1.4.2. S-metolachlor

Χημική δομή:



Ονομασία κατά IUPAC:

2-chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-[(2S)-1-methoxypropan-2-yl]acetamide

Μοριακός τύπος: C₁₅H₂₂ClNO₂

Χημική ομάδα: Χλωροακεταμίδια

Μοριακό βάρος: 283,80 g/mol

Σταθερά ιοντισμού (pK_a): - (δε δίδεται)

Υδατοδιαλυτότητα: 530 mg/l (20°C) (Wauchope et al., 1992)

(PubChem, 2016)

Το metolachlor αποτελείται από δύο ισομερή, R και S, με το S-metolachlor να έχει υψηλότερη ζιζανιοκτόνο δράση. Τα χλωροακεταμίδια εικάζεται ότι αναστέλλουν τη δράση των ενζύμων επιμήκυνσης των λιπαρών οξέων, τα οποία δρουν εντός του ενδοπλασματικού δικτύου και όχι εντός των χλωροπλαστών. Αυτό

έχει ως συνέπεια την αναστολή της βιοσύνθεσης των λιπαρών οξέων πολύ μεγάλου μήκους αλυσίδας (very long chain fatty acids, VLCFAs) (λιπαρά οξέα με περισσότερα από 18 άτομα C), η οποία προκαλεί την αποδιοργάνωση της δομικής συγκρότησης και της εύρυθμης λειτουργίας των νέων κυττάρων, την αναστολή της αύξησης και τελικώς τη νέκρωση των ευαίσθητων φυτών (Ελευθεροχωρινός, 2008).

Στο εμπόριο κυκλοφορούν πλέον σκευάσματα στα οποία το S-metolachlor αποτελεί την καθαρή δραστική ουσία χωρίς προσμίξεις του αδρανούς ισομερούς R. Χρησιμοποιείται προφυτρωτικά σε καλλιέργειες αραβοσίτου για την καταπολέμηση αγρωστωδών αλλά και μερικών πλατύφυλλων ζιζανίων.

Από την τάξη των χλωροακεταμιδίων, το S-metolachlor ανήκει στα τρία πρώτα πιο ευρέως χρησιμοποιημένα παγκοσμίως γεωργικά φάρμακα, αγγίζοντας το 4,2% (Fenner et al, 2013; Martins et al., 2007).

Το metolachlor κατατάσσεται στα μη ιονιζόμενα ζιζανιοκτόνα. Τα ζιζανιοκτόνα αυτής της κατηγορίας προσροφούνται από τα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή του εδάφους κυρίως με δεσμούς υδρογόνου, υδρόφοβους δεσμούς και δυνάμεις Van der Waals. Επειδή ο βαθμός πολικότητας των μορίων τους είναι μικρότερος του νερού, υφίστανται ισχυρό ανταγωνισμό από τα μόρια του νερού για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης, με αποτέλεσμα η προσρόφσή τους να αυξάνει όταν επικρατούν συνθήκες ξηρασίας (Ελευθεροχωρινός, 1992).

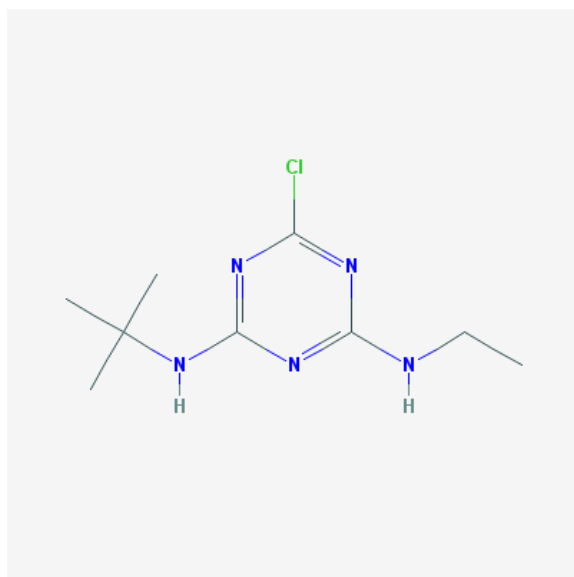
Το εύρος των τιμών του K_{oc} κυμαίνεται από 22 έως 2320 ml g⁻¹ (Laabs & Amelung, 2005; Krutz et al., 2004a; Ahrens, 1994a). Άρα το metolachlor αναμένεται να έχει από πολύ υψηλή έως πολύ μικρή κινητικότητα στο έδαφος. Η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου αυξάνεται με την αύξηση της οργανικής ουσίας του εδάφους, αλλά δεν επηρεάζεται από το pH του εδάφους. Πειραματικές μελέτες για έκπλυση σε λεπτά στρώματα εδάφους έδειξαν ότι το metolachlor προσροφάται ασθενώς έως μέτρια στο έδαφος και η έκπλυσή του από το έδαφος είναι υψηλή έως μέτρια (Chesters et al., 1989; Barnes et al., 1992). Γενικά, δεν αναμένεται έκπλυση του metolachlor όταν η οργανική ουσία του εδάφους είναι άνω του 2% (Ahrens, 1994a).

Απώλειες λόγω εξάτμισης δεν αναμένεται να υπάρχουν για το metolachlor. Κάποιες απώλειες από την επιφάνεια του εδάφους θα συμβούν ως αποτέλεσμα της φωτόλυσης από την ηλιακή ακτινοβολία (χρόνος ημιζωής από 8 έως 22 ημέρες).

Το metolachlor κάτω από αερόβιες συνθήκες εδάφους βιοαποδομείται με χρόνο ημιζωής 67 ημέρες σε αμμοπηλώδη εδάφη (USEPA, 2012). Ο βαθμός αποδόμησης του metolachlor αυξάνεται με την αύξηση της εδαφικής υγρασίας, της θερμοκρασίας και της μικροβιακής δραστηριότητας (Chesters et al., 1989; Zimdahl & Clark, 1982). Η αποδόμηση του είναι πιο αργή στο υπέδαφος από ότι στο επιφανειακό έδαφος (Chesters et al., 1989).

1.4.3. Terbuthylazine

Χημική δομή:



Ονομασία κατά IUPAC:

2-N-tert-butyl-6-chloro-4-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

Μοριακός τύπος: $C_9H_{16}ClN_5$

Χημική ομάδα: Χλωροτριάζίνες

Μοριακό βάρος: 229,71 g/mol

Σταθερά ιοντισμού (pK_a): 2,0

Υδατοδιαλυτότητα: 5,0 mg/l (20°C) (Yalkowsky, 2010),

9,0 mg/l (25°C, pH 7,4) (MacBean, 2008)

(PubChem, 2016)

Το ζιζανιοκτόνο terbuthylazine δρα παρεμποδιστικά στις βιοχημικές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης (αναστολέας του φωτοσυστήματος II της φωτοσύνθεσης). Παρεμβαίνει στη φωτοσύνθεση με παρεμποδίζοντας τη μεταφορά

ηλεκτρονίων στα μιτοχόνδρια των χλωροπλαστών, και προκαλεί βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες με τελικό αποτέλεσμα τον κυτταρικό θάνατο.

Είναι εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους αποτελεσματικό εναντίον ετησίων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων στον αραβόσιτο.

Το terbutylazine συμπεριφέρεται ως ασθενής βάση ($pK_a = 2,0$). Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων που συμπεριφέρονται σαν ασθενείς βάσεις αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία και άργιλο, αλλά και με τη μείωση του pH του εδάφους. Το τελευταίο συμβαίνει επειδή στα εδάφη αυτά αυξάνει ο αριθμός των πρωτονιωμένων μορίων τους (φορτίζονται θετικά) και προσροφούνται ευκολότερα και ισχυρότερα με ιονική ανταλλαγή από τα αρνητικώς φορτισμένα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή τους (Ελευθεροχωρινός, 1992).

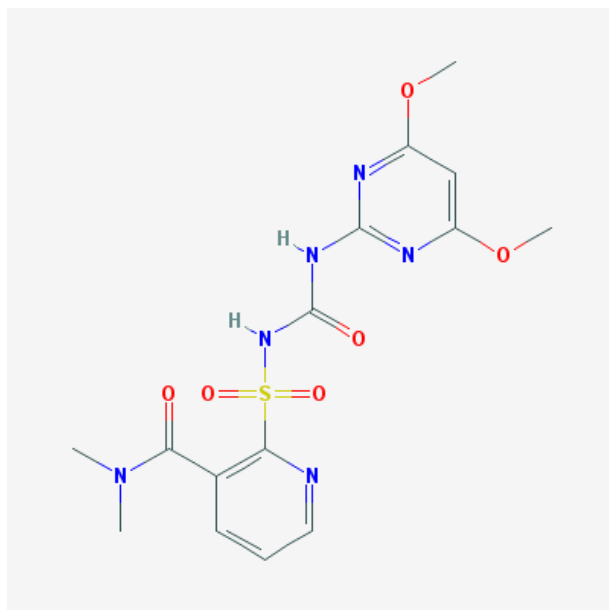
Οι τιμές του K_{oc} του terbutylazine κυμαίνονται από 151 έως 514 ml g⁻¹ (MacBean, 2008; Chefetz et al., 2004) και υποδεικνύουν ότι έχει μέτρια έως χαμηλή κινητικότητα στο έδαφος. Μελέτες και παρατηρήσεις στον αγρό έχουν δείξει ότι το terbutylazine εμφανίζει χαμηλή κινητικότητα στο έδαφος (Marruchini et al., 1995; MacBean, 2008).

Η άμεση φωτόλυση, η υδρόλυση και η εξάτμιση δεν αναμένεται να αποτελούν σημαντικές διεργασίες για το ζιζανιοκτόνο terbutylazine.

Μελέτες στον αγρό αναφέρουν ότι κάτω από αερόβιες συνθήκες το terbutylazine βιοαποικοδομείται και ο χρόνος ημιζωής του κυμαίνεται από 6,5 έως 149 ημέρες (MacBean, 2008). Η ημιζωή που παρατηρήθηκε σε αργιλοπηλώδη, ασβεστοπηλώδη και πολύ αργιλώδη εδάφη ήταν 88, 116 και 103 ημέρες αντίστοιχα (Dousset et al., 1997).

1.4.4. Nicosulfuron

Χημική δομή:



Ονομασία κατά IUPAC: 2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)carbamoylsulfamoyl]-N,N-dimethylpyridine-3-carboxamide

Μοριακός τύπος: C₁₅H₁₈N₆O₆S

Χημική ομάδα: Σουλφονουλourίες

Μοριακό βάρος: 410,41 g/mol

Σταθερά ιοντισμού (pK_a): 4,60

Υδατοδιαλυτότητα: 44 ppm (pH 3,5), 22000 ppm (pH 7) (O'Neil, 2006a)

(PubChem, 2016)

Το ζιζανιοκτόνο nicosulfuron δρα παρεμποδίζοντας το ένζυμο ALS (συνθετάση του οξυγαλακτικού οξέος) (Lee et al., 1988; McCourt et al., 2006). Η συνθετάση του οξυγαλακτικού οξέος είναι ένα ένζυμο-κλειδί στο μονοπάτι βιοσύνθεσης αμινοξέων με πλευρική αλυσίδα όπως η λευκίνη, η ισολευκίνη και η βαλίνη (Dailey and Cronan, 1986), με αποτέλεσμα να σταματά η ανάπτυξη των ζιζανίων.

Είναι διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο που εφαρμόζεται προφυτρωτικά και μεταφυτρωτικά για την εκλεκτική καταπολέμηση ορισμένων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων σε καλλιέργειες αραβοσίτου.

Το nicosulfuron είναι ασθενές οξύ (pK_a= 4,6). Η συμπεριφορά του και ο μεταβολισμός του στο έδαφος εξαρτάται από το pH: α) σε όξινα εδάφη βρίσκεται σε

αδιάστατη μορφή και προσροφάται στην οργανική ουσία του εδάφους, και άρα δεν εκπλένεται και β) σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη είναι ιδιαίτερα υδατοδιαλυτό και σημαντικές συγκεντρώσεις του παραμένουν στο εδαφικό διάλυμα, όπου είτε αποικοδομούνται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους είτε εκπλένονται.

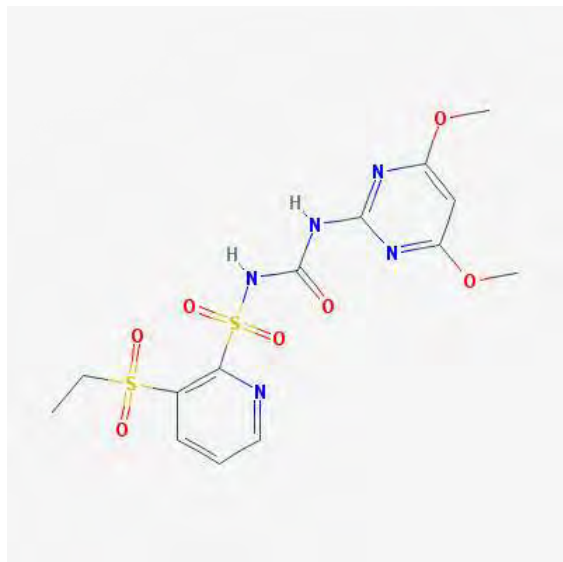
Οι τιμές του K_{oc} που κυμαίνονται από 63,0 έως 567,1 ml g⁻¹ (Gonzalez and Ukrainczyk, 1996) δείχνουν ότι το nicosulfuron αναμένεται να έχει πολύ υψηλή έως μέτρια κινητικότητα στο έδαφος. Είναι πιο κινητικό σε αλκαλικά εδάφη και σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Cessna et al., 2010).

Η κύρια οδός αποδόμησης για το nicosulfuron είναι η υδρόλυση της σουλφονουλικής γέφυρας του μορίου του (Sarmah and Sabadie, 2002). Έχει αναφερθεί χρόνος ημιζωής 15 ημερών σε pH 5, ωστόσο έχει επίσης αναφερθεί ότι το nicosulfuron είναι σταθερό στην υδρόλυση σε pH 7 και pH 9 (MacBean, 2008).

Ο μέσος όρος ημιζωής του nicosulfuron στον αγρό είναι περίπου 21 ημέρες σε pH 6,5 (Ahrens, 1994c).

1.4.5. Rimsulfuron

Χημική δομή:



Ονομασία κατά IUPAC:

1-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-3-(3-ethylsulfonylpyridin-2-yl)sulfonylurea

Μοριακός τύπος: C₁₄H₁₇N₅O₇S₂

Χημική ομάδα: Σουλφονουλourίες

Μοριακό βάρος: 431,44 g/mol

Σταθερά ιοντισμού (pK_a): 4,0

Υδατοδιαλυτότητα: 135 ppm (pH 5), 7300 ppm (pH 7), 5560 (pH 9) (O'Neil, 2006b) (PubChem, 2016)

Το ζιζανιοκτόνο rimsulfuron δρα παρεμποδίζοντας το ένζυμο ALS (συνθετάση του οξυγαλακτικού οξέος), όπως και το προαναφερόμενο nicosulfuron, που τελικά οδηγεί στη νέκρωση των ζιζανίων.

Είναι διασυστηματικό μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που εφαρμόζεται για την εκλεκτική καταπολέμηση ετήσιων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων σε καλλιέργειες αραβοσίτου, τομάτας και πατάτας.

Το rimsulfuron συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ ($pK_a=4,0$). Η υδατοδιαλυτότητά του εξαρτάται από το pH: σε όξινο pH επικρατεί η αδιάστατη μορφή του και συνεπώς παρουσιάζει μειωμένη υδατοδιαλυτότητα, ενώ σε ουδέτερο και αλκαλικό pH επικρατεί η ιονισμένη μορφή του και συνεπώς αυξάνεται η υδατοδιαλυτότητά του.

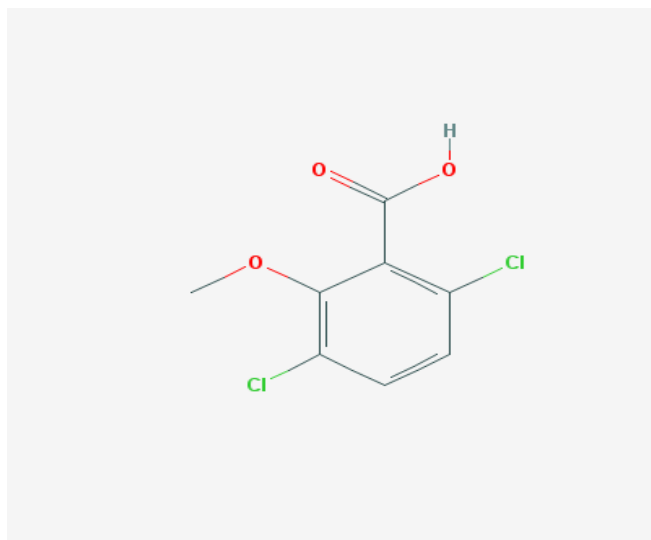
Το εύρος τιμών του K_{oc} που κυμαίνεται από 13 έως 76 ml g⁻¹ (Cessna A.J. et al., 2010), δείχνει ότι το rimsulfuron αναμένεται να έχει πολύ υψηλή έως υψηλή κινητικότητα στο έδαφος. Όπως και το nicosulfuron, είναι πιο κινητικό σε αλκαλικά εδάφη και σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (Cessna et al., 2010).

Η βιοαποδόμηση μπορεί να είναι μία σημαντική διεργασία για το rimsulfuron στο έδαφος, με χρόνους ημιζωής 24,5 ημερών στο εργαστήριο και 5,7 ημερών σε συνθήκες αγρού (Schneiders et al., 1993).

Το rimsulfuron υφίσταται υδρόλυση στο περιβάλλον (Dinelli et al., 1997; Martins et al., 2001; Scrano et al., 1999; Bufo et al., 2006). Οι αναφερόμενοι χρόνοι ημιζωής του στους 25° C ήταν 4,6 ημέρες σε pH 5, 7,2 ημέρες σε pH 7, και 0,3 ημέρες σε pH 9 (MacBean, 2008).

1.4.6. Dicamba

Χημική δομή:



Ονομασία κατά IUPAC: 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid

Μοριακός τύπος: $C_8H_6Cl_2O_3$

Χημική ομάδα: Παράγωγα του βενζοϊκού οξέος

Μοριακό βάρος: 221,04 g/mol

Σταθερά ιοντισμού (pK_a): 1,97

Υδατοδιαλυτότητα: 4.500 mg/l (25°C) (Ahrens, 1994b), 9.310 mg/l (25°C) (USDA, 2010), 6,1 g/l (25°C) (Tomlin, 2004)

(PubChem, 2016)

Το dicamba είναι ζιζανιοκτόνο με ορμονική δράση και ανήκει στα παράγωγα του βενζοϊκού οξέος. Ενεργοποιεί το ένζυμο αμινοκυκλοπροπανική συνθάση (ACC-synthase) που οδηγεί στην ταχύτατη παραγωγή ACC και την υπερπαραγωγή αιθυλενίου με αποτέλεσμα τη συστροφή των φύλλων και την πρόωρη γήρανση των φυτών. Επίσης, η βιοσύνθεση του αμπισισικού οξέος (ABA) και η μετακίνησή του διασυστηματικά σε όλο το φυτό επιφέρει το κλείσιμο των στοματίων, την υπεροξειδωση των λιπαρών οξέων των κυτταρικών μεμβρανών, και τελικά την καταστροφή των φυτικών ιστών και τη νέκρωση του φυτού.

Το dicamba δρα εκλεκτικά σε ετήσια και πολυετή πλατύφυλλα ζιζάνια σε καλλιέργειες σιτηρών.

Το ζιζανιοκτόνο dicamba είναι ασθενές οξύ ($pK_a = 1,97$), όπως το mesotrione, και συνεπώς συμπεριφέρεται ως πολικό μόριο (ανιόν) με αποτέλεσμα, λόγω της μη

προσρόφησής του σε οργανική ουσία (λιπόφιλη) και άργιλο του εδάφους (ανιόν επίσης), να εκπλύνεται εύκολα στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα.

Το dicamba αναμένεται να έχει πολύ υψηλή κινητικότητα, βάσει των πειραματικά προσδιορισμένων τιμών του K_{oc} που κυμαίνονται από 7 έως 34 ml g⁻¹ (USDA, 2010; Oliveira et al., 2001). Βιβλιογραφικές ανασκοπήσεις για την προσρόφηση και την έκπλυση του dicamba δείχνουν ότι το ζιζανιοκτόνο έχει εξαιρετική κινητικότητα στα περισσότερα είδη εδάφους (USEPA, 2010; Caux et al., 1993).

Η εξάτμιση δεν αναμένεται να αποτελεί σημαντική διεργασία για το dicamba: σε μια περίοδο παρατηρήσεων 154 ημερών, εξατμίστηκε το 0,6% έως το 7,9% του εφαρμοσμένου ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, με τα υψηλότερα επίπεδα εξάτμισης να συμβαίνουν στις υψηλές θερμοκρασίες (35°C) (Caux et al., 1993). Αν και το dicamba μπορεί να εκπλυθεί εύκολα, η σημασία της έκπλυσης και της εξάτμισης μπορεί να υποβαθμιστεί από την ταχεία αεροβική αποδόμηση: η μικροβιακή αποικοδόμηση είναι η πιο σημαντική διαδικασία που ελέγχει την τύχη του dicamba στο έδαφος (Caux et al., 1993; USEPA, 2010).

Η υπολειμματικότητά του στο έδαφος ποικίλλει σημαντικά και εξαρτάται από παράγοντες όπως τη δόση εφαρμογής, την υγρασία, τη θερμοκρασία, το pH και τον τύπο του εδάφους (Caux et al., 1993). Για παράδειγμα, σε συνθήκες χαμηλής εδαφικής υγρασίας αυξάνεται σημαντικά η υπολειμματικότητα του ζιζανιοκτόνου. Στον αγρό, ο χρόνος ημιζωής του dicamba μπορεί να κυμαίνεται από 4,4 έως 50 ημέρες κάτω από αερόβιες συνθήκες (USDA, 2010; Caux et al., 1993), με μέση διάρκεια κατά προσέγγιση τις 18 ημέρες (USDA, 2010). Υπό συνθήκες ταχέως μεταβολισμού, η ημιζωή του είναι μικρότερη από 14 ημέρες (Tomlin, 2004). Υπό αναερόβιες συνθήκες, έχουν παρατηρηθεί χρόνοι ημιζωής από 58 έως 114 ημέρες (USDA, 2010; USEPA, 2010).

1.5. Βέλτιστες πρακτικές διαχείρισης (Best Management Practices)

Οι Βέλτιστες Πρακτικές Διαχείρισης (BMPs) είναι οι συνιστώμενες ως οι πιο αποτελεσματικές μέθοδοι ή τεχνικές για την επίτευξη ενός σκοπού, όπως η

πρόληψη ή η ελαχιστοποίηση της ρύπανσης, διατηρώντας παράλληλα την οικονομική αποδοτικότητα για τους καλλιεργητές.

Προβλήματα ρύπανσης δε δημιουργούν όλα τα αγροκτήματα. Όπως επίσης, όλα τα προβλήματα ρύπανσης δεν είναι σοβαρά. Ωστόσο, η δημιουργία περιβαλλοντικών προβλημάτων λόγω των γεωργικών δραστηριοτήτων είναι καλά τεκμηριωμένη (Hilliard and Reedyk, 2000).

Οι BMPs περιγράφουν τρόπους διαχείρισης της γης ή των δραστηριοτήτων ώστε να περιοριστεί η ρύπανση των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων. Οι BMPs συμπεριλαμβάνουν πρακτικές προστασίας του εδάφους και του νερού, άλλες τεχνικές διαχείρισης, και κοινωνικές δράσεις που αναπτύσσονται για μια συγκεκριμένη περιοχή ως αποτελεσματικά και πρακτικά εργαλεία για την προστασία του περιβάλλοντος (Sharpley et al., 2006).

Υπάρχουν τρεις γενικοί τύποι των BMPs (Hilliard and Reedyk, 2000):

- Η μείωση των εισροών αποτελεί σημαντικό στοιχείο της πρόληψης της ρύπανσης. Όσο λιγότερο χρησιμοποιείται στη γεωργία μία δυνητικά επιβλαβής ουσία, τόσο λιγότερο πιθανό είναι να επηρεάσει άλλα τμήματα του περιβάλλοντος. Αυτό ισχύει πιο άμεσα με τα λιπάσματα και τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

Η διαχείριση των θρεπτικών συστατικών είναι η πρακτική της εφαρμογής λιπασμάτων μόνο σε ποσότητες που μπορούν να προσλαμβάνονται από μια καλλιέργεια. Εφαρμογές που υπερβαίνουν αυτές τις ποσότητες, μπορούν να εισχωρήσουν στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Η χρήση των ζιζανιοκτόνων και των εντομοκτόνων μπορεί να ελαχιστοποιηθεί μέσω της ολοκληρωμένης διαχείρισης των παρασίτων. Επίσης, η ασφαλής αποθήκευση, η κατάλληλη ανάμιξη και η απαραίτητη προσοχή στον χειρισμό και την εφαρμογή των γεωργικών φαρμάκων είναι ουσιώδη μέτρα για την ελαχιστοποίηση του περιβαλλοντικού κινδύνου.

- Ο έλεγχος της διάβρωσης και της απορροής είναι μία σημαντική στρατηγική βέλτιστης διαχείρισης. Πρακτικές όπως η καλλιέργεια σε λωρίδες (strip-cropping), ζώνες καταφυγίου (shelter belts) και ενδιάμεσες καλλιέργειες (cover crops) εμποδίζουν τη διάβρωση και μειώνουν τη μετακίνηση των θρεπτικών ουσιών και των γεωργικών φαρμάκων από τις γεωργικές εκτάσεις. Επίσης, η διαχείριση των υπολειμμάτων μέσω του οργώματος συντήρησης (conservation tillage) είναι

αποτελεσματική στον έλεγχο της διάβρωσης, αλλά απαιτεί αυξημένες εφαρμογές ζιζανιοκτόνων.

- Φυτικές ζώνες ανάσχεσης (vegetative buffer strips) και φυτικοί φράχτες (barriers) μπορούν να φυτευτούν για να συγκρατήσουν τους ρύπους που μεταφέρονται εκτός γεωργικών εκτάσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι φυτικές λωρίδες που μειώνουν την ταχύτητα της επιφανειακής απορροής αρκετά, ώστε τα ιζήματα να κατακάθονται, το νερό να διηθείται στο έδαφος και τα θρεπτικά συστατικά να προσλαμβάνονται από τα φυτά. Παραδείγματα ζωνών ανάσχεσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ετήσιες καλλιέργειες είναι οι φυτικές λωρίδες (vegetative strips), τα όρια του αγρού (field borders) και οι χλοοκαλυπτόμενες υδάτινες οδοί (grassed waterways).

Οι BMPs αποτελούν ένα ισχυρό εργαλείο για την προστασία του νερού. Είναι συνήθως απλές, χαμηλής τεχνολογίας και αποφέρουν μεγάλο όφελος. Όμως, δεν μπορούμε να περιμένουμε ότι θα λύσουν όλα τα προβλήματα ποιότητας του νερού. Σπάνια μία μόνο πρακτική ή δραστηριότητα μπορεί να δώσει λύσεις. Συχνά χρειάζεται συνδυασμός των κατάλληλων μέτρων για την κάθε αγροτική εκμετάλλευση ξεχωριστά, λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά του εδάφους, το κλίμα και τους παράγοντες διαχείρισης.

1.6. Φυτικές Ζώνες Ανάσχεσης (Vegetative Buffer Strips)

Οι Φυτικές Ζώνες Ανάσχεσης (Vegetative Buffer Strips (VBSs) ή Vegetative Filter Strips (VFSs)) είναι ζώνες βλάστησης που φυτεύονται σκόπιμα για τον περιορισμό της επιφανειακής απορροής (Dillaha et al., 1989). Είναι καλλιεργήσιμες εκτάσεις, όπου δε γίνονται καλλιεργητικές επεμβάσεις, και το νερό απορροής από τις αγροτικές καλλιέργειες διέρχεται από τις VBSs πριν εισέλθει στα επιφανειακά νερά (Arora et al., 2010). Οι VBSs παρέχουν έλεγχο της διάβρωσης και φιλτράρουν τα θρεπτικά συστατικά, τα γεωργικά φάρμακα, τα ιζήματα και άλλους ρύπους από τις γεωργικές απορροές, επιβραδύνοντας την επιφανειακή απορροή. Η μείωση των ρύπων επέρχεται μέσω της ανάσχεσης της απορροής, της προσρόφησης, της διήθησης και της αποδόμησης των παραγόντων ρύπανσης που είναι διαλυμένοι στο

νερό (Hubbard et al., 2003). Οι VBSs φυτεύονται στο κατερχόμενο τμήμα των καλλιεργειών για τον έλεγχο των ρύπων από μη-σημειακές πηγές, οι οποίοι σε διαφορετική περίπτωση θα διέφευγαν με την απορροή. Για παράδειγμα, ρύποι όπως ο φώσφορος και ορισμένα γεωργικά φάρμακα που δεσμεύονται ισχυρά από τα σωματίδια του εδάφους, παγιδεύονται και συγκρατούνται στις VBSs (Grismer et al., 2006).

Οι VBSs είναι ένα δραστικό εργαλείο στη μείωση της μετακίνησης των γεωργικών φαρμάκων στα επιφανειακά υδροφόρα συστήματα. Σε πολλές μελέτες διαπιστώθηκε βελτίωση της αποτελεσματικότητας συγκράτησης των γεωργικών φαρμάκων στις VBSs σε ποσοστό πάνω από 50% (USDA, 2000).

Στην αποτελεσματικότητα των VBSs ως προς τη διαχείριση της γεωργικής απορροής έχουν αναφερθεί διάφοροι ερευνητές (Snyder et al., 1998; Smith et al., 2000; Bharati et al., 2002; Gharabaghi et al., 2001; Koelsch et al., 2006) και τις θεωρούν BMPs για τον περιορισμό της ρύπανσης από την επιφανειακή απορροή (Dillaha et al., 1989; Mickelson and Baker, 1993; Gilley et al., 2000; Lee et al., 2000; Wang et al., 2005; Hay et al., 2006). Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα των VBSs μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τις συνθήκες του αγρού, δηλαδή τα χαρακτηριστικά του εδάφους, το είδος της βλάστησης, τον τύπο του ρύπου, την κλίση της περιοχής απορροής, την ένταση της βροχής, την ικανότητα διήθησης, το πλάτος της ζώνης ανάσχεσης και τη μικρο-τοπογραφία της περιοχής (Liu et al., 2008; Reichenberger et al., 2007; Sabbagh et al., 2009).

Έρευνες έχουν δείξει ότι τα ανοιξιάτικα αγρωστώδη είναι πιο αποτελεσματικά σε σχέση με τα χειμερινά αγρωστώδη, ως VBSs για τη μείωση της απορροής και των ρύπων (Schultz et al., 1997), και ότι τα πολυετή αγρωστώδη ανάλογα με το είδος που χρησιμοποιείται μειώνουν τη συνολική απορροή τουλάχιστον από 46-76% (Rankins et al., 2001). Τα πολυετή αγρωστώδη με το σκληρό, όρθιο στέλεχος και το εκτεταμένο ριζικό σύστημα προτιμούνται (USDA, 2000).

Η κυριότερη διεργασία που μετριάζει τη μεταφορά των γεωργικών φαρμάκων με απορροή από τον αγρό, είναι η συγκράτηση του νερού και της εδαφικής μάζας στις VBSs. Σε μελέτες με διαφορετικές συνθήκες και διαφορετικά πλάτη ζωνών βλάστησης, η συγκράτηση του όγκου της επιφανειακής απορροής

ήταν 45% και της εδαφικής μάζας 76%, κατά μέσο όρο. Μετά από πολλά διαθέσιμα δεδομένα, εκτιμήθηκε ότι συνολικά η μέση συγκράτηση από τις VBSs των γεωργικών φαρμάκων που προσροφούνται ασθενώς ($K_{oc} < 100$), μέτρια ($100 < K_{oc} < 1000$) και ισχυρά ($K_{oc} > 1000$) είναι 46%, 51% και 70% αντίστοιχα (Arora et al., 2010).

Η υγρασία του εδάφους των VBSs είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την συγκράτηση των γεωργικών φαρμάκων. Σύμφωνα με αναφορές ερευνητών, οι VBSs είναι πιο αποδοτικές στις περιπτώσεις αβαθούς και αργής ροής (Barling and Moore, 1994). Η συνολική κατακράτηση του νερού στις φυτικές ζώνες ανάσχεσης μειώνεται με την αύξηση της έντασης των βροχοπτώσεων και το μειωμένο πλάτος των ζωνών (Sabbagh et al., 2009). Ένα μέγιστο πλάτος της VBS, περίπου δεκαπέντε (15) μέτρων είναι επαρκής για τις περισσότερες περιπτώσεις και ένα ελάχιστο πλάτος, περίπου εννιά (9) μέτρων συνιστάται από το Υπουργείο Γεωργίας των Ηνωμένων Πολιτειών (USDA, 2000).

Η αποτελεσματικότητα των VBSs στη μείωση της απορροής των γεωργικών φαρμάκων και της διάβρωσης αν και είναι αποδεδειγμένη, ποικίλλει και δεν μπορεί να εξηγηθεί μόνο με το πλάτος της ζώνης ανάσχεσης (Reichenberger et al., 2007). Παρά το γεγονός ότι ο χρόνος και η ένταση των βροχοπτώσεων, καθώς και οι τοπικές συνθήκες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των VBSs, οι αναμενόμενες κατά μέσο όρο τιμές μείωσης για τα γεωργικά φάρμακα, ανέρχονται στο 50% για πέντε (5) μέτρα ζώνη βλάστησης, και στο 90% για δέκα (10) μέτρα (Reichenberger et al., 2007).

Οι VBSs λειτουργούν καλύτερα σε πλαγιές με κλίση μικρότερη από 5% και δε συνιστώνται σε κλίση μεγαλύτερη από 15% (Grismer et al., 2006). Σε κλίση μεταξύ 6%-15%, ίσως η αποτελεσματικότητα των VBSs να είναι μειωμένη. Ακόμα όμως και σε κλίση μικρότερη από 5%, η αποτελεσματικότητα εξαρτάται και από τη βροχή (τύπος και ένταση) (Clar et al., 2004).

Οι VBSs έχουν μελετηθεί σε όλο τον κόσμο τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες, ως μία στρατηγική για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τις γεωργικές απορροές, και η αποτελεσματικότητά τους είναι αδιαμφισβήτητη. Εν τούτοις, για τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων, οι VBSs πρέπει να

χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με άλλες BMPs, όπως η ολοκληρωμένη διαχείριση παρασίτων, ο κατάλληλος χρόνος εφαρμογής των γεωργικών φαρμάκων, η μείωση της διαθεσιμότητας και της μεταφοράς των γεωργικών φαρμάκων με απορροή, η ελαχιστοποίηση της επιφανειακής απορροής από τον αγρό (άροση συντήρησης, φύτευση κατά ισοϋψείς, αμειψισπορά, καλλιέργεια σε λωρίδες και κατάλληλο χρόνο άρδευσης) (USDA, 2000).

1.7.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

2.2.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

2.3.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

2.4.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

2.5.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

2.6.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

2.6.1.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

2.6.2.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

2.7.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

3.2.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

3.3.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

3.3.1.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

3.3.2.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

4.1.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

4.2.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

4.3.

ΕΜΠΙΣΤΕΥΤΙΚΟ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahrens W.H., 1994a. Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America. 7th ed. Champaign, IL: Weed Science Society of America, p. 199
- Ahrens W.H., 1994b. Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America. 7th ed. Champaign, IL: Weed Science Society of America, p. 92
- Ahrens W.H., 1994c. Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America. 7th ed. Champaign, IL: Weed Science Society of America, p. 216
- Arnold D.J.S., 1995. Movement of pesticides in non-target areas. Eighth International Congress of Pesticide Chemistry, Options 2000, American Chemical Society, Washington DC
- Arora K., Mickelson S.K., Helmers M.J. and Baker J.L., 2010. Review of pesticide retention processes occurring in buffer strips receiving agricultural runoff. Journal of the American Water Resources Association, 46: 618-647
- Arora K., Mickelson S.K. and Baker J.L., 2003. Effectiveness of Vegetated Buffer Strips in Reducing Pesticide Transport in Simulated Runoff. Transactions of the ASAE, 46: 635-644
- Arora K., Mickelson S.K., Baker J.L., Tierney D.P. and Peters C.J., 1996. Herbicide Retention by Vegetative Buffer Strips From Runoff Under Natural Rainfall. Transactions of the ASAE, 39: 2155-2162
- Asmussen L.E., White A.W. Jr., Hauser E.W. and Sheridan J.M., 1977. Reduction of 2,4-D Load in Surface Runoff Down a Grassed Waterway. Journal of Environmental Quality, 6: 159-162
- Baird J.H., Basta N.T., Huhnke R.L., Johnson J.V., Payton M.E., Storm D.E., Wilson C.A., Smolen M.D., Martin D.L. and Cole J.T., 1999. Best Management Practices to Reduce Pesticide and Nutrient Runoff from Turf. ACS Symposium Series, 743: 268-293
- Baker J.L., Mickelson S.K., Arora K. and Misra A.K., 2000. The Potential of Vegetated Filter Strips to Reduce Pesticide Transport. In: Agrochemical Fate and Movement: Perspective and Scale of Study. American Chemical Society (ACS) Symposium Series 751. T.R. Steinheimer, L.J. Ross, and T.D. Spittler (Editors). Oxford University Press, Washington, DC, pp. 272-285
- Baker J.L., Mickelson S.K., Hatfield J.L., Fawcett S.R., Hoffman D.W., Franti T.G., Peters C.J. and Tierney D.P., 1995. Reducing Herbicide Runoff – Role of Best

Management Practices. In: Brighton Crop Protection Conference – Weeds. BCPC Publications, Farnham, England, pp. 479-487

- Baker J.L. and Mickelson S.K., 1994. Application Technology and Best Management Practices for Minimizing Herbicide Runoff. *Weed Technology*, 8: 862-869
- Barling R.D. and Moore I.D., 1994. Role of buffer strips in management of waterway pollution: A review. *Earth Environmental Science* 18: 543-558
- Barnes C.J., Lavy T.L. and Talbert R.E., 1992. Leaching, dissipation, and efficacy of metolachlor applied by chemigation or conventional methods. *Journal of Environmental Quality*, 21: 232–236
- Battaglin W.A., Furlong E.T., Burkhardt M.R. and Peter C.J., 2000. Occurrence of sulfonylurea, sulfonamide, imidazolinone, and other herbicides in rivers, reservoirs and ground water in the Midwestern United State, 1998. *The science of the Total Environment*, 248: 123-133
- Bharati L., Lee K.H., Isenhardt T.M. and Schultz R.C., 2002. Soil-water infiltration under crops, pasture, and established riparian buffer in Midwestern USA. *Agroforestry Systems*, 56: 249-257
- Boyd P.M., Baker J.L., Mickelson S.K. and Ahmed S.I., 2003. Pesticide Transport with Surface Runoff and Subsurface Drainage through a Vegetative Filter Strip. *Transactions of the ASAE*, 46: 675-684
- Bufo S.A., Scrano L., Emmelin C. and Bouhaouss A., 2006. Effect of soil organic matter destruction on sorption and photolysis rate of rimsulphuron. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86: 243-251
- Carter A.D., 2000. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. *Weed Research*, 40: 113–122
- Caux P.Y., Kent R.A., Tache' M., Grande C., Fan G.T. and MacDonald D.D., 1993. Environmental fate and effects of dicamba: a Canadian perspective. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 133: 1-58
- Cessna A.J., Elliott J.A. and Bailey J., 2010. Leaching of three sulfonylurea herbicides during sprinkler irrigation. *Journal of Environmental Quality*, 39: 365–374
- Chefetz B., Bilkis Y.I. and Polubesova T., 2004. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. *Water Research*, 38: 4383-4394

- Chesters G., Simsiman G.V., Levy J., Alhajjar B.J., Fathulla R.N. and Harkin J.M. (1989). Environmental fate of alachlor and metolachlor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 110: 1–74
- Clar M.L., Barfield B.J. and O'Connor T.P., eds. 2004. *Stormwater Best Management Practice Design Guide*. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency
- Cole J.T., Baird J.H., Basta N.T., Huhnke R.L., Storm D.E., Johnson G.V., Payton M.E., Smolen M.D., Martin D.L. and Cole J.C., 1997. Influence of Buffers on Pesticide and Nutrient Runoff from Bermudagrass Turf. *Journal of Environmental Quality*, 26: 1589-1598
- Dailey F.E. and Cronan J.E. Jr., 1986. Acetohydroxy acid synthase I, a required enzyme for isoleucine and valine biosynthesis in *Escherichia coli* K-12 during growth on acetate as the sole carbon source. *Journal of Bacteriology*, 165: 453-460
- Dillaha T.A., Reneau R.B., Mostaghimi S. and Lee D., 1989. Vegetative filter strips for agricultural nonpoint source pollution control. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 32: 513-519
- Dinelli G., Vicari A., Bonetti A. and Catizone P., 1997. Hydrolytic dissipation of four sulfonylurea herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 1940-1945
- Dinelli G., Accinelli C., Vicari A. and Catizone P., 2000. Comparison of the persistence of atrazine and metolachlor under field and laboratory conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48: 3037-3043
- Dousset S., Mouvet C. and Schiavon M., 1997. Degradation of [¹⁴C] Terbutylazine and [¹⁴C] Atrazine in Laboratory Soil Microcosms. *Pesticide Science*, 49: 9-16
- Dyson J.S., Beulke S., Brown C.D. and Lane M.C.G., 2002. Adsorption and Degradation of the Weak Acid Mesotrione in Soil and Environmental Fate Implications. *Journal of Environmental Quality*, 31: 613-618
- EFSA, 2007. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance nicosulfuron. *EFSA Scientific Report* 120, 1-91
- EFSA, 2011. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dicamba. *EFSA Journal*, 9:1965

- European Commission, 2003. Health & Consumer Protection Directorate – General. Mesotrione- SANCO/1416/2001- Final. 14 April 2003. Available, as of April 11, 2014:
http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/newactive/list1-20_en.pdf
- Fenner K., Canonica S., Wackett L.P. and Elsner M., 2013. Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. *Science*, 341: 752-758
- Flury M., 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils — a review. *Journal of Environmental Quality*, 25: 25-45
- Gharabaghi B., Whiteley H.R. and Dickinson W.T., 2001. Sediment-removal efficiency of vegetative filter strips. ASAE paper no. 012071. St. Joseph, MI: American Society of Agricultural Engineers
- Gilley J.E., Eghball B., Kramer L.A. and Moorman T.B., 2000. Narrow grass hedge effects on runoff and soil loss. *Journal of Soil and Water Conservation*, 55: 190-196
- Gonzalez J.M. and Ukrainczyk L., 1996. Adsorption and desorption of nicosulfuron in soil. *Journal of Environmental Quality*, 25: 1186-1192
- Grismer M.E., O'Geen A.T. and Lewis D., 2006. Vegetative Filter Strips for Nonpoint Source Pollution Control in Agriculture. ANR- 8195, Division of Agriculture and Natural Resources, University of California
- Hay V., Pittroff W., Tooman E. and Meyer D., 2006. Effectiveness of vegetative filter strips in attenuating nutrient and sediment runoff from irrigated pastures. *Journal of Agricultural Science*, 144: 349-360
- Hayo M.G. van der Werf, 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 60: 81-96
- Hilliard C. and Reedyk S., 2000. Agricultural Best Management Practices. Water Quality Matters. Prairie Farm Rehabilitation Administration, Agriculture and Agri-Food Canada, April 2000
- Hubbard R.K., Newton G.L. and Gascho G.J., 2003. Nutrient removal by grass components of vegetated buffer systems receiving swine lagoon effluent. *Journal of Soil and Water Conservation*, 58: 232-242
- Karanasios E., Tsiropoulos N., Karpouzas D.G. and Menkissoglu-Spiroudi U., 2010. Novel biomixtures based on local Mediterranean ligninocellulosic materials: evaluation for use in biobeds. *Chemosphere*, 80: 914-921

- Karpouzas D.G., Papadopoulou E., Ipsilantis I., Petric I., Udikovic-Kolic N., Djuric S., Kandeler E., Menkissoglu-Spiroudi U. and Martin-Laurent F., 2014. Effects of nicosulfuron on the abundance and diversity of arbuscular mycorrhizal fungi used as indicators of pesticide soil microbial toxicity. *Ecological Indicators*, 39: 44-53
- Klöppel H., Kördel W. and Stein B., 1997. Herbicide transport by surface runoff and herbicide retention in a filter strip: rainfall and runoff simulation studies. *Chemosphere*, 35: 129–141
- Koelsch R.K., Lorimor J.C. and Mankin K.R., 2006. Vegetative treatment systems for management of open lot runoff: Review of literature. *Applied Engineering in Agriculture*, 22: 141-153
- Kravariti K., Tsiropoulos N. and Karpouzas D.G., 2010. Terbutylazine and chlorpyrifos fate in various biomix substrates originated from composted cotton crop residues. *Pest Management Science*, 66: 1122-1128
- Kreuger J., 1998. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in Southern Sweden, 1990-1996. *The science of the Total Environment*, 216: 227-251
- Krutz L.J., Senseman S.A., Zablotowicz R.M. and Matocha M.A., 2005. Reducing Herbicide Runoff from Agricultural Fields with Vegetative Filter Strips: A Review. *Weed Science*, 53: 353-367
- Krutz L.J., Senseman S.A., McInnes K.J., Hoffman D.W. and Tierney D.P., 2004a. Adsorption and Desorption of Metolachlor and Metolachlor Metabolites in Vegetated Filter Strip and Cultivated Soil. *Journal of Environmental Quality*, 33: 939-945
- Krutz L.J., Senseman S.A. and Dozier M.C., 2004b. Infiltration and Adsorption of Dissolved Metolachlor, Metolachlor Oxanilic Acid, and Metolachlor Ethanesulfonic Acid by Buffalograss (*Buchloe dactyloides*) Filter Strips. *Weed Science*, 52: 166-171
- Krutz L.J., Senseman S.A. and Dozier M.C., 2003. Infiltration and Adsorption of Dissolved Atrazine and Atrazine Metabolites in Buffalograss Filter Strips. *Journal of Environmental Quality*, 32: 2319-2324
- Laabs V. and Amelung W., 2005. Sorption and aging of corn and soybean pesticides in tropical soils of Brazil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53: 7184-7192

- Larson S.J., Capel P.D., Goolsby D.A., Zaugg S.D. and Sandstrom M.W., 1995. Relations between pesticide use and riverine flux in the Mississippi River basin. *Chemosphere*, 31: 3305-3321
- Lee K.H., Isenhardt T.M., Schultz R.C. and Mickelson S.K., 2000. Multispecies riparian buffers trap sediment and nutrients during rainfall simulations. *Journal of Environmental Quality*, 29: 1200-1205
- Lee K.Y., Townsend J., Tepperman J., Black M., Chui C.F., Mazur B., Dunsmuir P. and Bedrook J., 1988. The molecular basis of sulfonylurea herbicide resistance in tobacco. *The Embo Journal*, 7: 1241 – 1248
- Leonard R.A., 1990. Movement of Pesticides into surface waters. In: *Pesticides in the soil environment*, Book series No 2, Soil Science Society of America, Madison, U.S.A. pp. 303-349
- Liu X., Zhang X. and Zhang M., 2008. Major factors influencing the efficacy of vegetated buffers on sediment trapping: A review and analysis. *Journal of Environmental Quality*, 37: 1667–1674
- Lowrance R., Vellidis G., Wauchope R.D., Gay P. and Bosch D.D., 1997. Herbicide Transport in a Managed Riparian Forest Buffer System. *Transactions of the ASAE*, 40: 1047-1057
- MacBean C., 2008. The e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK; British Crop Protection Council. Mesotrione (104206-82-8)
- MacBean C., 2008. The e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK; British Crop Protection Council. Nicosulfuron (111991-09-4)
- MacBean C., 2008. The e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK; British Crop Protection Council. Terbutylazine (5915-41-3)
- MacBean C., 2008. The e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK; British Crop Protection Council. Rimsulfuron (122931-48-0)
- Margoum C., Malessard C. and Gouy V., 2006. Investigation of various physico-chemical and environmental parameter influence on pesticide sorption to ditch bed substratum by means of experimental design. *Chemosphere*, 63: 1835-1841
- Martins J.M.F., Chevre N., Spack L., Tarradellas J. and Mermoud A., 2001. Degradation in soil and water and ecotoxicity of rimsulfuron and its metabolites. *Chemosphere*, 45: 515-522

- Martins P.F., Martinez C.O., de Carvalho G., Carneiro P.I.B., Azevedo R.A., Pileggi S.A.V., de Melo I.S. and Pileggi M., 2007. Selection of microorganisms degrading S-Metolachlor herbicide. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 50: 153-159
- Marucchini C., Vischetti C, Giovanardi R. and Ceccon P, 1995. Environmental Impacts of Soil Component Interaction, Huang PM, ed. Boca Raton, FL: Lewis, pp. 363-369
- McCourt J.A., Pang S.S., King-Scott J., Guddat L.W. and Duggleby R.G., 2006. Herbicide-binding sites revealed in the structure of plant acetohydroxyacid synthase. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 103: 569-573
- Mickelson S.K., Baker J.L. and Ahmed S.I., 2003. Vegetative Filter Strips for Reducing Atrazine and Sediment Runoff Transport. *Journal of Soil and Water Conservation*, 58: 359-367
- Mickelson S.K., Baker J.L., Melvin S.W., Fawcett R.S., Tierney D.P. and Peter C.J., 1998. Effects of Soil Incorporation and Setbacks on Herbicide Runoff from a Tile-Outlet Terraced Field. *Journal Soil and Water Conservation*, 58: 18-25
- Mickelson S.K. and Baker J.L., 1993. Buffer strips for controlling herbicide runoff losses. ASAE paper no. 93-2084. St. Joseph, MI: American Society of Agricultural Engineers
- Misra A.K., Baker J.L., Mickelson S.K. and Shang H., 1996. Contributing Area and Concentration Effects on Herbicide Removal by Vegetative Buffer Strips. *Transactions of the ASAE*, 37: 2105-2111
- Muller K., Bach M., Hartmann H., Spiteller M. and Frede H.G., 2002. Point -and nonpoint-source pesticide contamination in the Zwester Ohm catchment, Germany. *Journal of Environmental Quality*, 31: 309-318
- Oliveira R.S. Jr., Koskinen W.C., Ferreira F.A., 2001. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research*, 41: 97-110
- O'Neil M.J., 2006a (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., p. 1128
- O'Neil M.J., 2006b (ed.). *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., p. 1420
- Otto S., Cardinali A., Marotta E., Paradisi C. and Zanin G., 2012. Effect of vegetative filter strips on herbicide runoff under various types of rainfall. *Chemosphere*, 88: 113-119

- Patty L., Real B. and Gril J.J., 1997. The Use of Grassed Buffer Strips to Remove Pesticides, Nitrate and Soluble Phosphorus Compounds from Runoff Water. *Pesticide Science*, 49: 243-251
- Patzold S., Klein C. and Brummer G.W., 2007. Run-off transport of herbicides during natural and simulated rainfall and its reduction by vegetated filter strips. *Soil Use Manage*, 23: 294-305
- Poppell C.A., Hayes R.M. and Mueller T.C., 2002. Dissipation of nicosulfuron and rimsulfuron in surface soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 4581-4585
- PubChem. Open Chemistry Database, 2016. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
- Rankins A. Jr., Shaw D.R. and Boyette M., 2001. Perennial Grass Filter Strips for Reducing Herbicide Losses in Runoff. *Weed Science*, 49: 647-651
- Reichenberger S., Bach M., Skitschak A. and Frede H.G., 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground and surface water- and their effectiveness; a review. *Science of the Total Environment*, 384: 1-35
- Sabbagh G.J. Fox G.A., Kamanzi A., Roepke B. and Tang J.Z., 2009. Effectiveness of vegetative filter strips in reducing pesticide loading: Quantifying pesticide trapping efficiency. *Journal of Environmental Quality*, 38: 762-771
- Sarmah A.K. and Sabadie J., 2002. Hydrolysis of sulfonylurea herbicides in soils and aqueous solutions: A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 6253–6265
- Schmitt T.J., Dosskey M.G. and Hoagland K.D., 1999. Filter Strip Performance and Processes for Different Vegetation, Widths, and Contaminants. *Journal of Environmental Quality*, 285: 1479-1489
- Schneiders G.E., Koeppe M.K., Naidu M.V., Horne P., Brown A.M. and Mucha C.F., 1993. Fate of rimsulfuron in the environment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41: 2404-2410
- Schultz R.C., Wray P.H., Colletti J.P., Isenhardt T.M., Rodrigues C.A. and Kuehl A., 1997. Stewards of our streams: Buffer strip design, establishment, and maintenance. PM 1626b, Iowa State University Extension, Ames, IA: Iowa State University

- Schulz R., Peall S.K.C., Dabrowski J.M., Reinecke A.J., 2001. Spray deposition of two insecticides into surface waters in a South African orchard area. *Journal of Environmental Quality*, 30: 814-822
- Scott G.I., Fulton M.H., Moore D.W., Wirth E.F., Chandler G.T., Key P.B., Daugomah J.W., Strozier E.D., Devane J., Clark J.R., Lewis M.A., Finley D.B., Ellenberg W. and Karnaky K.J. Jr., 1999. Assessment of risk reduction strategies for the management of agricultural nonpoint source pesticide runoff in estuarine ecosystems. *Toxicology and Industrial Health*, 15: 200-213
- Scrano L., Bufo S.A., Perucci P., Meallier P. and Mansour M., 1999. Photolysis and hydrolysis of rimsulfuron. *Pesticide Science*, 55: 955-961
- Seybold C., Mersie W. and Delorem D., 2001. Removal and Degradation of Atrazine and Metolachlor by Vegetative Filter Strips on Clay Loam Soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 32: 723-737
- Shaner D., Brunk G., Nissen S., Westra P. and Chen W., 2012. Role of Soil Sorption and Microbial Degradation on Dissipation of Mesotrione in Plant-Available Soil Water. *Journal of Environmental Quality*, 41: 170-178
- Sharpley A.N., Daniel T., Gibson G., Bundy L., Cabrera M., Sims T., Stevens R., Lemunyon J., Kleinman P. and Parry R., 2006. Best Management Practices to Minimize Agricultural Phosphorus Impacts on Water Quality. U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, ARS-163, 50 pp.
- Shipitalo M.J., Edwards W.M. and Owens L.B., 1997. Herbicide Losses in Runoff from Conservation-Tilled Watersheds in a Corn-Soybean Rotation. *SSSA Journal*, 61: 267-272
- Smith M., Melvin S., Pope R., Miller G. and Cruse R., 2000. Vegetative filter strips for improved surface water quality. PM 1507, Iowa State University Extension, Ames, IA: Iowa State University
- Snyder C.S., Thom B. and Edwards D., 1998. News and views: Vegetative filter strips reduce runoff losses and help protect water quality. The Potash & Phosphate Institute and Potash & Phosphate Institute of Canada: The Potash & Phosphate Institute
- Spliid N.H. & Koppen B., 1998. Occurrence of pesticides in Danish ground water. *Chemosphere*, 37: 1307-1316
- Tomlin C.D.S., 2004. ed. Dicamba (1918-00-9). In: *The e-Pesticide Manual*, 13th Edition Version 3.1. (2004-2005). Surrey U.K., British Crop Protection Council

- Yalkowsky S.H., He Y. and Jain P. Handbook of Aqueous Solubility Data Second Edition. CRC Press, Boca Raton, FL 2010, p. 616
- Ulrich U., Dietrich A. and Fohrer N., 2013. Herbicide transport via surface runoff during intermittent artificial rainfall: A laboratory plot scale study. *Catena*, 101: 38–49
- USDA (United States Department of Agriculture), 2000. Conservation buffers to reduce pesticide losses. Natural Resources Conservation Service (NRCS), March 2000
- USDA, 2010; Agricultural Research Service. ARS Pesticide Properties Database on Dicamba (1918-00-9). Washington, DC: U.S. Department of Agriculture. Available from, as of April 19, 2010: <http://www.ars.usda.gov/services/docs.htm?docid=1419>
- USEPA/OPPTS, 2010; Reregistration Eligibility Decisions (REDs) Database on Dicamba and Associated salts (1918-00-9). EPA Docket No. EPA-HQ-OPP-2006-0479. Available from, as of April 19, 2010: <https://www.epa.gov/pesticides/reregistration/status.htm>
- USEPA/OPPTS, 2012; Reregistration Eligibility Decisions (REDs) Database on Metolachlor (51218-45-2). USEPA 738-R-97-011. Available from, as of Jan 24, 2012: <https://www.epa.gov/pesticides/reregistration/status.htm>
- Uttley N., 2011. Product Profile: Mesotrione. Farm Chemicals International. <http://www.agribusinessglobal.com/uncategorized/product-profile-mesotrione/>
- Vellidis G., Lawrance R., Gay P. and Wauchope R.D., 2002. Herbicide Transport in a Restored Riparian Buffer System. *Transactions of the ASAE*, 45: 89-97
- Wang X.H., Yin C.Q. and Shan B.Q., 2005. The role of diversified landscape buffer structures for water quality improvement in an agricultural watershed, North China. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 107: 381-396
- Wauchope R.D., 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields- a review. *Journal of Environmental Quality*, 7: 459-472
- Wauchope R.D., Butler T.M., Hornby A.G., Augustine-Beckers P.W. and Burt J.P., 1992. The SCS/ARS/CES pesticide properties data base for environmental decision making. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 123: 1-155
- Woods N., Craig I. P., Dorr G., Young B., 2001. Spray drift of pesticide arising from aerial application in cotton. *Journal of Environmental Quality*, 30: 697-701

- Wu T.L., Correll D.L., and Remenapp H.E.H., 1983. Herbicide Runoff from Experimental Watersheds. *Journal of Environmental Quality*, 12: 330-336
- Zemolin C.R., Avila L.A., Cassol G.V., Massey J.H. and Camargo E.R., 2014. Environmental fate of S-Metolachlor: A review. *Planta daninha*, 32: 655-664
- Zimdahl R.L. & Clark S.K. (1982). Degradation of three acetanilide herbicides in soil. *Weed Science*, 30: 545-548
- Αντωνόπουλος, Β., 2001. Ποιότητα και Ρύπανση Υπόγειων Νερών. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη
- Ελευθεροχωρινός Η., 1992. Ζιζανιολογία – Βιολογία και καταπολέμηση των ζιζανίων. Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη
- Ελευθεροχωρινός Η. Γ. 2008. Ζιζανιολογία: Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης (3η έκδοση). Εκδόσεις ΑγρόΤυπος Α.Ε., Αθήνα
- Ζιώγας Β.Ν. και Μαρκόγλου Α.Ν., 2010. Γεωργική Φαρμακολογία: Βιοχημεία, Φυσιολογία, Μηχανισμοί δράσης και Χρήσεις των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων. Έκδοση συγγραφέων, Αθήνα
- Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Φυτιάνος Κ., Βουτσά Δ., 2004. Έλεγχος Ρύπανσης του Περιβάλλοντος. University Studio Press, Θεσσαλονίκη
- Ντούλα Μ., 2015. Ρύπανση επιφανειακών και υπογείων νερών/πηγές, συμπεριφορά και τύχη των ρύπων. Τεύχος 3, «Χημικά Χρονικά». Αθήνα
- Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2013. Έλεγχος χημικής ποιότητας αρδευτικών υδάτων (επιφανειακών και υπογείων) σε κλίμακα λεκανών απορροής ποταμών Μακεδονίας-Θράκης και Θεσσαλίας (Μεθοδολογία, Παράρτημα II). Αθήνα
- Φυτιάνος Κ., 2003. Η Ρύπανση των Θαλασσών. Β' εκδ. University Studio Press, Θεσσαλονίκη